

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-275689

(43)Date of publication of application : 24.10.1995

(51)Int.Cl. B01J 13/16
B01F 17/52
B41M 5/165

(21)Application number : 06-070883

(71)Applicant : SHOWA HIGHPOLYMER CO LTD

(22)Date of filing : 08.04.1994

(72)Inventor : AWANO MAMORU
HORIKOSHI HIDEO

(54) PRODUCTION OF MICROCAPSULE

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a microcapsule not generating formaldehyde and excellent in solvent resistance, heat resistance and pressure resistance.

CONSTITUTION: In producing a microcapsule by emulsifying a hydrophobic liquid having a polyvalent isocyanate dissolved therein with an aq. soln. containing an emulsifier and subsequently forming a film on the interface between the hydrophobic liquid and water, a multi-copolymer of acrylic acid, methacrylic acid, (meth)acrylonitrile, hydroxyethyl (meth)acrylate and (meth) acrylamide is used as the main component of the emulsifier.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.08.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2797960

[Date of registration] 03.07.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-275689

(43)公開日 平成7年(1995)10月24日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
B 01 J 13/16				
B 01 F 17/52				
B 41 M 5/165				
	9342-4G		B 01 J 13/ 02	D
			B 41 M 5/ 12	1 1 2
			審査請求 未請求 請求項の数 5	OL (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平6-70883	(71)出願人	000187068 昭和高分子株式会社 東京都千代田区神田錦町3丁目20番地
(22)出願日	平成6年(1994)4月8日	(72)発明者	栗野 譲 大阪府茨木市大池2-6-1
		(72)発明者	堀越 秀雄 兵庫県加古川市加古川町大野423-7
		(74)代理人	弁理士 矢口 平

(54)【発明の名称】マイクロカプセルの製造方法

(57)【要約】

【目的】ホルムアルデヒドの発生がなく、耐溶剤性、耐熱性および耐圧性に優れるマイクロカプセルの製造方法を提供する。

【構成】多価イソシアネートを溶解した疎水性液体を、乳化剤を含有する水溶液中に乳化させた後、疎水性液体・水界面に皮膜を形成させるマイクロカプセルの製造方法において、前記乳化剤の主成分としてアクリル酸、メタクリル酸、(メタ)アクリロニトリル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、および(メタ)アクリルアミドの多元共重合体を用いることを特徴とするマイクロカプセルの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多価イソシアネートを溶解した疎水性液体を、乳化剤を含有する水溶液中に乳化させた後、疎水性液体・水界面に皮膜を形成させるマイクロカプセルの製造方法において、前記乳化剤の主成分としてアクリル酸、メタクリル酸、(メタ)アクリロニトリル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、および(メタ)アクリルアミドの多元共重合体を用いることを特徴とするマイクロカプセルの製造方法。

【請求項2】 前記多元共重合体が、アクリル酸を21～48モル%、メタクリル酸を9～27モル%、(メタ)アクリロニトリルを2～28モル%、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートを15～32モル%、および(メタ)アクリルアミドを5～32モル%含むものである請求項1記載のマイクロカプセルの製造方法。

【請求項3】 前記多元共重合体の使用量が、疎水性液体100重量部に対し、1～30重量部である請求項1または2記載のマイクロカプセルの製造方法。

【請求項4】 前記多元共重合体水溶液の粘度(固形分21重量%)が、50～20,000cps(30°C, B型粘度計)である請求項1～3のいずれか1項に記載のマイクロカプセルの製造方法。

【請求項5】 多価イソシアネートが芳香族系多価イソシアネートまたは脂肪族系多価イソシアネートである請求項1～4のいずれか1項に記載のマイクロカプセルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリウレタンおよび/またはポリウレアよりなる壁を有する、耐溶剤性、耐熱性および耐圧性に優れたマイクロカプセルの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 マイクロカプセルは、感圧記録紙等の記録材料、香料、医薬品、農薬、接着剤、粘着剤、食品、染料、溶剤、液晶等の分野で検討され、種々のものが実用化あるいは実用化段階に至っている。

【0003】 一般にマイクロカプセルの製造方法には、物理的方法、機械的方法、物理化学的方法および化学的方法が知られており、これらの方法はマイクロカプセルの用途に応じて適宜選択して使われている。物理的方法および機械的方法では得られるカプセルの粒径が大きく、壁膜の緻密性が不十分であることから、これらの方で製造したマイクロカプセルの用途は限られている。これに対し、物理化学的方法および化学的方法では、カプセル粒径を任意にコントロールし、数μ程度の小さいものも容易に製造でき、壁膜の緻密性の高いカプセルが得られることから、広い範囲で使用されている。

【0004】 物理化学的方法としては、ゼラチンを使用したコアセルベーション法(相分離法)が知られる。こ

の方法は、広い分野で応用されているが、膜材として、天然物のゼラチンを使用するため、品質面および価格面での変動が大きいこと、また、腐敗、凝集の傾向を有するため長期間の保存に耐えられないこと、そしてカプセルの耐水性に劣ること、加えて高濃度のカプセルスラリーが得難いこと、しかも、カプセル化工程が複雑である等の欠点を有している。

【0005】 また、化学的方法としては、連続相の水相より反応が進行し芯物質の周囲にアミノ樹脂等の壁膜を形成させるin-situ重合法の他、水相、油相の双方に反応原料を存在させ両者の界面、すなわち芯物質の表面において重合または縮合反応を行なわせポリマーのマイクロカプセル壁膜を形成させる界面重合法がある。

【0006】 in-situ重合法(例えば、特公平5-27452号公報、特公平5-51339号公報、特公平5-53538号公報、特公平5-53539号公報等)は、安価なアミノ樹脂を利用でき、また耐熱性にも優れているものの、壁膜が脆く、マイクロカプセルの粒子径を大きくするには限界があること、またホルムアルデヒドの発生等の欠点を有している。これに対し、界面重合法は膜材として、弾性体を形成するポリアミド、ポリエスチルあるいはポリウレタン等を利用でき、強度的に優れたマイクロカプセルを調製できる等の利点を有している(例えば、特公昭63-33474号公報、特開昭63-107741号公報、特開昭64-72886号公報、特開平2-2057号公報等)。特に多価イソシアネートと水、多価アミン類もしくは多価アルコール類とを反応させたポリウレタンまたはポリウレアを利用する方法は、濃度の高いマイクロカプセル液が得られること、得られるマイクロカプセルの耐水性に優れること、マイクロカプセル化が短時間でできること等の特徴を有している。しかし、上記多価イソシアネートを利用したマイクロカプセルは、有機溶剤が存在する雰囲気下では、次第に内包される油状物質が抽出されること、また高温下ではマイクロカプセルの芯物質が漏れること、そして比較的弱い圧力によって破壊されるという欠点を有している。

【0007】 【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記従来のマイクロカプセルの製造方法の欠点を克服し、ホルムアルデヒドの発生がなく、耐溶剤性、耐熱性および耐圧性に優れたマイクロカプセルの製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、種々検討を重ねた結果、多価イソシアネートを溶解した疎水性液体を、アクリル酸、メタクリル酸、(メタ)アクリロニトリル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、および(メタ)アクリルアミドの多元共重合体を主成分とする水溶性高分子を含有する水溶液中で乳化させた後、反

応させてマイクロカプセル化させるとホルムアルデヒドの発生がなく、得られるマイクロカプセルの耐溶剤性、耐熱性および耐圧性が著しく改良されることを見出し、本発明の目的を達成した。

【0009】即ち、本発明は、多価イソシアネートを溶解した疎水性液体を、乳化剤を含有する水溶液中に乳化させた後、疎水性液体・水界面に皮膜を形成させるマイクロカプセルの製造方法において、前記乳化剤の主成分としてアクリル酸、メタクリル酸、(メタ)アクリロニトリル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、および(メタ)アクリルアミドの多元共重合体を用いることを特徴とするマイクロカプセルの製造方法に関する。

【0010】本発明のマイクロカプセルは、ポリウレタンおよび/またはポリウレア壁からなるマイクロカプセルであって、マイクロカプセル化に際して、乳化剤としてアクリル酸、メタクリル酸、(メタ)アクリロニトリル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、および(メタ)アクリルアミドからなる多元共重合体を主成分とする水溶性高分子を使用することを特徴とする。

【0011】本発明に使用する、アクリル酸、メタクリル酸、(メタ)アクリロニトリル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、および(メタ)アクリルアミドの多元共重合体は、水溶液の粘度で表わすと50~2,000cpsのものが良く、好ましくは100~10,000cpsのものが良い。但し、ここで言う粘度は、固体分21重量%、pHが2~4の多元共重合体水溶液を30°C、B型粘度計を用いて測定した値である。粘度が50cps未満では、乳化分散力およびカプセル形成中の保護作用が不足し、20,000cpsより大では取扱いが困難となり、得られるカプセルスラリーも高粘度となるために好ましくない。

【0012】多元共重合体の共重合比は、アクリル酸が21~48モル%、メタクリル酸が9~27モル%、(メタ)アクリロニトリルが2~28モル%、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートが15~32モル%、および(メタ)アクリルアミドが5~32モル%が好ましく、さらに好ましくは、アクリル酸が25~40モル%、メタクリル酸が15~25モル%、(メタ)アクリロニトリルが10~20モル%、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートが20~28モル%、および(メタ)アクリルアミドが10~25モル%である。

【0013】多元共重合体中のアクリル酸の共重合比が21モル%未満では、乳化分散力および乳化粒子の安定性に欠け、48モル%より大では、得られるカプセルスラリーが高粘度となってしまう。(メタ)アクリロニトリルが2モル%未満では、乳化分散力および乳化粒子の安定性に欠け、28モル%より大では、多元共重合体が水に不溶となる。メタクリル酸が9モル%未満では、生成したカプセルの耐熱性に欠け、27モル%を超える場合は、得られるカプセルスラリーが高粘度となる。ヒド

ロキシエチル(メタ)アクリレートが15モル%未満では、乳化分散力および乳化粒子の安定性に欠け、32モル%を超える場合は、カプセルスラリーが高粘度となる。また、(メタ)アクリルアミドが5モル%未満では、カプセルの耐熱性に欠け、32モル%より多くては、得られるカプセルスラリーが高粘度となる。

【0014】アクリル酸およびメタクリル酸は、遊離酸のままであっても良く、分子中のカルボキシル基の一部が塩を形成していても良い。塩の代表的なものとしては、例えばナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等があげられる。

【0015】本発明に用いるアクリル酸、メタクリル酸、(メタ)アクリロニトリル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートおよび(メタ)アクリルアミドの多元共重合体は、例えばこれらの単量体を水中で、過酸化水素、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化ベンゾイル、キュメンハイドロパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、アゾビスイソブチロニトリル等の如き、開始剤により、ラジカル重合させる公知の方法で製造される。なお、(メタ)アクリロニトリルの共重合比が高い場合は、時には水溶液が白濁するが、マイクロカプセルの製造にはなんら問題なく使用でき、所期の効果が得られる。また、多元共重合体は水との任意の割合で混合できる。

【0016】親水性のカプセル化媒体中における多元共重合体の使用量は、疎水性液体100重量部に対して1~30重量部が一般的であるが、生成するカプセルスラリーの濃度、粘度、カプセルの粒径等によって適宜選択する。しかし、使用量が少ないとカプセル化工程中に凝集が生じたり、逆に使用量が多いと得られるカプセルスラリーの粘度が高くなる等、良好なカプセルが得難くなるため、使用量は3~25重量部が好ましい。

【0017】本発明では、上記の多元共重合体に他の乳化剤を併用することもできる。他の乳化剤(界面活性剤)の具体例としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレン硫酸塩、ロート油等のイオン性のもの、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル等のノニオン性のものがあげられる。他の乳化剤の使用量は、全乳化剤中多くとも50重量%、好ましくは多くとも10重量%である。

【0018】本発明で使用する多価イソシアネートは、特に限定されるものではなく、芳香族多価イソシアネート、脂肪族多価イソシアネートおよびこれらの併用物を使用することができる。

【0019】芳香族多価イソシアネートとしては、例えば、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,3-キシレンジイソ

シアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート等があげられる。

【0020】脂肪族多価イソシアネートの例としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、プロピレン-1, 2-ジイソシアネート、ブチレン-1, 2-ジイソシアネート、エチリジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートのビウレット体、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体等をあげることができる。

【0021】多価イソシアネートの使用量は、疎水性液体100重量部に対し、10~50重量部、好ましくは20~40重量部である。多価イソシアネートの使用量が10重量部未満では、生成カプセル膜が薄く、カプセル強度が弱く使用に耐えない。50重量部より多い場合は、系がゲル化し、安全なカプセルが得られない。

【0022】カプセル化されるべき疎水性液体としては、例えば、魚油、ラード油の如き動物油類、また大豆油、ひまし油、亜麻仁油の如き植物性油、石油、ケロシン、パラフィン油、トルエン、キシレン等の如き鉱物油類、アルキル化ナフタレン、ジフェニルエタン、フタル酸ジブチル等の如き合成油類等の疎水性液体を使用する。これらの疎水性液体は、マイクロカプセルの用途、目的に応じて医薬、農薬、香料、食品、染料、触媒等を適宜混合溶解して使用することができる。

【0023】本発明のマイクロカプセルは、上記多価イソシアネートを溶解した疎水性液体を、上記多元共重合体を含有する水溶液に微粒子状に乳化させた後、疎水性液体・水界面にポリウレタンおよび/またはポウレアのポリマー皮膜を形成させることにより容易に製造することができる。なお、疎水性液体を乳化する時のpHは、2~7の酸性範囲であれば良い。このために必要ならば適当な酸またはアルカリを用いてpHを調整する。

【0024】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳述する。実施例はマイクロカプセルの利用の最も多いノーカーボン紙の場合について記すが、本発明は実施例のみに限定されるものではなく、他の用途のカプセルについても同様に製造することができる。例中の部および%は各々重量基準である。

【0025】実施例1

5元共重合体水溶液の製造

攪拌機、温度計、還流冷却器を備えた5つ口フラスコに水529部を入れ、80℃に昇温した。次に、アクリル酸水溶液(80%)109部、アクリロニトリル23部、メタクリル酸39部、ヒドロキシエチルアクリレート57部およびアクリルアミド水溶液(40%)57部に水209部を加え、均一とした単量体水溶液の20%をフラスコに投入した。続いて、過硫酸カリウムの3%水溶液39部を加えた。フラスコの内温の上昇が起り、

84℃に至った時点で前記単量体水溶液の残部(全体の80%)を2時間にわたってフラスコへ連続的に滴下した。滴下が終了した時点、およびその30分後に、過硫酸カリウムの3%水溶液を各々15部ずつフラスコへ投入した。フラスコ内温を82~85℃に保った。その後冷却し、20%カセイソーダ水溶液を13部加えた。

【0026】得られたアクリル酸、アクリロニトリル、メタクリル酸、ヒドロキシエチルアクリレート、およびアクリルアミド5元共重合体水溶液の分析値は、固体分

10が21.0%、粘度が210cps(30℃, B型粘度計)、pHが3.20であった。このようにして得られた、アクリル酸38部、アクリロニトリル10部、メタクリル酸17部、ヒドロキシエチルアクリレート25部、およびアクリルアミド10部からなる5元共重合体水溶性高分子(共重合比はモル%で40.5:14.5:15.2:19.1:10.7)水溶液30部を水70部に攪拌しながら加え、pHを4.3に調整し、カプセル化親水性媒体を得た。

【0027】一方、クリスタルバイオレットラクトン(CVL)4部をジイソプロピルナフタレン100部に加え、攪拌下に90℃で2時間加熱溶解し、常温まで冷却した油性溶液に、脂肪族多価イソシアネートとしてヘキサメチレンジイソシアネート17部を混合溶解させた。この油性芯物質100部と前記カプセル化親水性媒体100部を混合し、ホモミキサー(特殊機化(株)製、T.K.オートホモミキサー)を用いて、10,000rpmの条件で10分間乳化したところ、平均粒径が8.0μmの粒子を含むo/w型乳化液を得た。この乳化液を80℃まで昇温させ、この温度を2時間保ってマイクロカプセル化させた。

【0028】実施例2
実施例1と同様の方法で製造したアクリル酸40部、アクリロニトリル5部、メタクリル酸17部、ヒドロキシエチルアクリレート25部、およびアクリルアミド13部からなり、固体分が20.9%、粘度が250cps(30℃, B型粘度計)、pHが3.18の5元共重合体水溶性高分子(共重合比はモル%で43.4:7.4:15.4:19.5:14.3)水溶液を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法でカプセル化反応を行ない、カプセルスラリーを得た。

【0029】実施例3

実施例1と同様の方法で製造したアクリル酸30部、アクリロニトリル10部、メタクリル酸30部、ヒドロキシエチルアクリレート20部、およびアクリルアミド10部からなり、固体分が21.0%、粘度が200cps(30℃, B型粘度計)、pHが3.42の5元共重合体水溶性高分子(共重合比はモル%で32.2:14.6:26.9:15.4:10.9)水溶液を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法でカプセル化反応を行ない、カプセルスラリーを得た。

【0030】実施例4

実施例1と同様の方法で製造したアクリル酸25部、アクリロニトリル10部、メタクリル酸20部、ヒドロキシエチルアクリレート35部、およびアクリルアミド10部からなり、固形分が20.5%、粘度が175cps、pHが3.55の5元共重合体水溶性高分子（共重合比はモル%で28.7:15.6:19.3:24.8:11.6）水溶液を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法でカプセル化反応を行ない、カプセルスラリーを得た。

【0031】実施例5

実施例1と同様の方法で製造したアクリル酸28部、アクリロニトリル10部、メタクリル酸17部、ヒドロキシエチルアクリレート25部、およびアクリルアミド20部よりなり、固形分が20.6%、粘度が335cps、pHが3.50の5元共重合体水溶性高分子（共重合比はモル%で29.7:14.4:15.1:19.1:21.6）水溶液を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法でカプセル化反応を行ない、カプセルスラリーを得た。

【0032】実施例6

実施例2において、ヘキサメチレンジイソシアネートの代りに2,4-トリレンジイソシアネートを用いたこと以外は、実施例2と同様の方法でカプセル化反応を行ない、カプセルスラリーを得た。

【0033】実施例7

実施例5において、ヘキサメチレンジイソシアネートの代りに2,4-トリレンジイソシアネートを用いたこと以外は、実施例5と同様の方法でカプセル化反応を行ない、カプセルスラリーを得た。

【0034】比較例1

実施例1と同様の方法で製造したアクリル酸48部、アクリロニトリル10部、メタクリル酸17部、およびヒドロキシエチルアクリレート25部からなる、固形分が20.5%、粘度が75cps、pHが2.86の4元共重合体水溶性高分子を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法でカプセル化反応を行なったが、異常増粘し、カプセルスラリーを得ることができなかった。

【0035】比較例2

実施例1において、カプセル化親水性媒体100部中に含まれる5元共重合体（アクリル酸-アクリロニトリル-メタクリル酸-ヒドロキシエチルアクリレート-アクリルアミド）10.7部の代りに、ポリビニルアルコール6.2部、およびカルボキシメチルセルロース4.5部を用いたこと、および油性芯物質100部中に含まれるヘキサメチレンジイソシアネート14.1部の代りに、カルボジイミド変性ジフェニルメタンジイソシアネ

ート5.8部、ヘキサメチレンジイソシアネートのビウレット体5.8部およびエチレンジアミンのブチレンオキサイド付加物（エチレンジアミンに対するブチレンオキサイドの付加モル16.8モル、分子量1267）

2.5部を用いたこと以外は実施例1と同様の方法でカプセル化反応を行ない、カプセルスラリーを得た。平均粒径は7.0μmであった。

【0036】比較例3

比較例2のポリビニルアルコールおよびカルボキシメチルセルロースの代りに、カルボキシ変性ポリビニルアルコール（10.7部）を用いたこと以外は比較例2と同様の方法でカプセル化反応を行ない、カプセルスラリーを得た。

【0037】上記実施例および比較例で得たカプセルについて下記の項目に関し、その諸特性を評価した。

（1）粒子径：マイクロトラック粒度分析計（9240型、日機装（株）製）にて測定したカプセルの平均粒径を、50%体積点の粒径で示した。

（2）粘度：30℃におけるカプセルスラリーの粘度を20B型粘度計にて測定した。

（3）発色性：カプセルスラリー50部に水50部を加え、更にセルロースパウダー5部と10%酸化でんぶん水溶液10部を混合分散し、カプセル塗工液を調整した。このカプセル塗工液を60g/m²の原紙に、乾燥塗布量が4g/m²になるようワイヤーバーにて塗布し、乾燥し、感圧複写紙用上用紙を作製した。この上用紙を市販の下用紙と重ね合せて、電動タイプライターで印字し、発色性を評価した。

（4）耐圧性：上記（3）と同様の方法で上用紙を作製し、市販の下用紙と重ね合せ、IGT試験機にて、設定条件30kgにて圧力を加え、下用紙顔色剤面の発色汚れを比較した。カプセルの膜強度が弱い場合、あるいはカプセル粒径の分布が悪く、粗大な粒子があればカプセルが壊れ、下用紙顔色剤塗工面が青く発色し、耐圧性が悪いことを示している。

（5）耐熱性：ノーカーボン紙下用紙にカプセルスラリーを塗布し、乾燥させた後、これを140℃の乾燥器に2時間放置し、その後の発色の度合いを評価するものである。即ち、得られたカプセルスラリーを0.05mmのアプリケーターで下用紙に塗布、乾燥、140℃、2時間後の塗布面の色を比較した。塗布面が白くあれば、芯物質は、外に漏れることなく、カプセル膜の耐熱性は良好と評価されるが、若干でも青くなれば芯物質が若干漏れていることになり、耐熱性は悪いことになる。以上の評価の結果を表1に示す。

【0038】

【表1】

△	水溶性高分子						*1 多価イソシアネート (cps)	マイクロカプセル *2			
	組成(モル%)					粘度 (cps)	粒径 (μm)	スラリー 粘度 (cps)	発色性	耐圧性	耐熱性
	アクリル酸	アクリロニトリル	メタクリル酸	ヒドロキシエチルアクリレート	アクリルアミド						
実施例1	40.5	14.5	15.2	19.1	10.7	210	HDI	8.0	400	◎	◎
実施例2	43.4	7.4	15.4	19.5	14.3	250	HDI	8.5	430	○	○
実施例3	32.2	14.6	26.9	15.4	10.9	200	HDI	8.8	370	○	○
実施例4	28.7	15.6	19.3	24.8	11.8	175	HDI	8.5	350	○	◎
実施例5	28.7	14.4	15.1	19.1	21.6	335	HDI	8.0	480	◎	○
実施例6	43.4	7.4	15.4	19.8	14.3	280	TDI	8.0	400	○	○
実施例7	28.7	14.4	15.1	19.1	21.6	335	TDI	7.5	430	○	○
比較例1	51.1	14.4	15.2	19.2	—	75	HDI	—	ゲル	—	—
比較例2	ポリビニルアルコール・カルボキシメチルセルロース					HDI	7.0	560	○	○	△
比較例3	カルボキシ変性ポリビニルアルコール					HDI	7.5	600	○	○	△

*1 : HDI : ヘキサメチルジイソシアネート

TDI : 2, 4-トリレンジイソシアネート

*2 : 表中の評価基準は、◎ : 種めて良好、○ : 良好、× : 不良である。

【0039】表1から明らかなように、本発明によるカプセルは、いずれも約8 μmの平均粒子径を有し、カプセルスラリーの粘度も300~500cpsと低いものであった。また、カプセルの発色性と耐圧性および耐熱性も良好であった。これに対し、比較例2, 3によるカプセルは、発色性、耐圧性は良好なるも、耐熱性に劣り、良好とはいえないかった。比較例1に至っては良好なカプセルスラリーさえ得られなかった。

【0040】

【発明の効果】本発明によれば、安定な疎水性液体の乳

化物が得られ、更に短時間に効率良く、しかも緻密性の高いカプセル壁膜の形成を促し、耐溶剤性、耐圧性および耐熱性に優れたカプセルを得ることができ、産業上極めて有用である。このように優れた効果は、本発明のアクリル酸、メタクリル酸、(メタ)アクリロニトリル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド多元共重合体自身が高い乳化分散力を有し、また保護コロイド能力に優れ、しかも多価イソシアネートとの架橋皮膜を芯物質表面に形成させる能力を有しているためと考えられる。